

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-201722

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/34	C	6750-4G		
B 0 1 J 29/28	M	7038-4G		
C 1 0 G 11/05		6958-4H		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平4-154767	(71)出願人	590001854 モービル・オイル・コーポレーション MOBIL OIL CORPORATI ON アメリカ合衆国22037バージニア州フェア ファックス、ギャロウズ・ロード3225番
(22)出願日	平成4年(1992)6月15日	(72)発明者	ロバート・ピーター・レオナード・アブシ ル アメリカ合衆国08051ニュージャージー州 マントゥア、セント・レジス・コート811 番
(31)優先権主張番号	7 1 5 2 7 0	(74)代理人	弁理士 青山 葆 (外1名)
(32)優先日	1991年6月14日		
(33)優先権主張国	米国(US)		
(31)優先権主張番号	7 1 5 1 8 9		
(32)優先日	1991年6月14日		
(33)優先権主張国	米国(US)		
(31)優先権主張番号	7 1 5 1 9 0		
(32)優先日	1991年6月14日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゼオライトベータの合成方法

(57)【要約】

【構成】 アルカリ金属カチオン源、テトラエチルアンモニウムカチオン源、アルミニウム酸化物源、ケイ素酸化物源、3級アルカノールアミン源及び水源を、モル比が、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20\sim1000$ 、 $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.1\sim0.8$ 、 $\text{R}/\text{SiO}_2=0.3\sim1.0$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=5\sim40$ 、 $\text{M}/\text{SiO}_2=0.01\sim0.2$ 、 $\text{X}/\text{SiO}_2=0.1\sim1.0$ 、[式中、Rはテトラエチルアンモニウムカチオン、Xは3級アルカノールアミン]の範囲の組成で混合して、結晶化する。

【効果】  $0.1\sim3\mu\text{m}$ の大きな結晶サイズ及び20～1000の高シリカ/アルミナ比を有し、80～130%にわたる結晶化度の高結晶化度ゼオライトを製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属カチオン源、テトラエチルアンモニウムカチオン源、アルミニウム酸化物源、ケイ素酸化物源、3級アルカノールアミン源及び水源を含み、モル比で、

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \sim 1000$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.1 \sim 0.8$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2 = 0.3 \sim 1.0$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 5 \sim 40$$

$$\text{M}/\text{SiO}_2 = 0.01 \sim 0.2$$

$$\text{X}/\text{SiO}_2 = 0.1 \sim 1.0$$

【式中、Rはテトラエチルアンモニウムカチオン、Xは3級アルカノールアミンである。】の範囲の組成を有する合成混合物を形成し、混合物を結晶化することを含んでなるゼオライトの合成方法。

【請求項2】 反応混合物がモル比で、

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70 \sim 100$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.2 \sim 0.4$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2 = 0.3 \sim 0.9$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 5 \sim 15$$

$$\text{M}/\text{SiO}_2 = 0.2 \sim 0.8$$

$$\text{X}/\text{SiO}_2 = 0.2 \sim 0.8$$

の範囲の組成を有する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 ケイ素酸化物源がコロイド状シリカ又は沈殿シリカである請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 3級アルカノールアミンがトリエタノールアミンである請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 反応混合物の結晶化を70～175℃の温度で16時間～90日間行うことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 反応混合物が結晶性ゼオライトベータの種結晶を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 水素を添加せずにガソリンやオレフィン類を生成する炭化水素供給原料と、請求項1～6のいずれかに記載の方法で合成したゼオライトベータを含む接触分解用触媒とを接触させることを含んでなる接触分解の方法。

【請求項8】 接触分解用触媒がよりゼオライト性の成分からなることを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項9】 よりゼオライト性の成分がフォージャサイト又はZSM-5であることを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項10】 ゼオライトベータをリン源により処理することを特徴とする請求項7～9のいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ゼオライトベータの合成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 ゼオライトベータ及びその特徴的X線回析パターンは、共にワドリンガー(Wadlinger)による米国特許第3,308,069号及び、米国再発行特許第28,341号に記載されている。ワドリンガーによれば、テトラエチルアンモニウムを誘導剤に使用してゼオライトベータを合成しており、得られたゼオライトのシリカ/アルミナ比は10～100、好ましくは150程度である。ワドリンガー特許にはゼオライトベータの結晶サイズに関して記載されていない。しかし、ワドリンガーの方法によって製造されたゼオライトベータは、一般にサイズが0.01～0.05 μmの小結晶物質である。ところが、特定の適用を行うためには、大結晶ゼオライトが小結晶ゼオライトよりも明らかに有利であることが判明している。

【0003】 20～1000の範囲のシリカ/アルミナ比を有すると記載された高シリカ含有ゼオライトベータが、ヴァリョクシク(Valyocsik)等の米国特許第4,923,690号に開示されている。高シリカ/アルミナ比を達成するためには、ゼオライトを部分的にのみ結晶化する。ゼオライトの結晶化度がより完全になるにつれて、シリカ/アルミナ比は減少する。このことは、結晶化度が30～50%の範囲で高シリカ含有のゼオライトベータを得ている例で説明されている。完全に結晶化した高シリカ含有ゼオライトベータを達成することが望まれる。

【0004】 本発明の目的は、大きな結晶サイズ及び広い範囲のシリカ/アルミナ比を有する高結晶化度ゼオライトを製造することができるゼオライトベータ合成方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 従って、本発明は、アルカリ金属カチオン源、テトラエチルアンモニウムカチオン源、アルミニウム酸化物源、ケイ素酸化物源、3級アルカノールアミン源及び水源を含み、モル比で、

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \sim 1000$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.1 \sim 0.8$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2 = 0.3 \sim 1.0$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 5 \sim 40$$

$$\text{M}/\text{SiO}_2 = 0.01 \sim 0.2$$

$$\text{X}/\text{SiO}_2 = 0.1 \sim 1.0$$

【式中、Rはテトラエチルアンモニウムカチオン、Xは3級アルカノールアミンである。】の範囲の組成を有する合成混合物を形成し、混合物を結晶化することを含んでなるゼオライトを合成する方法にある。

【0006】 得られるゼオライトベータは、一般に20～1000のシリカ/アルミナモル比及び0.1～3 μmの結晶サイズを有する。更に、高結晶化度ゼオライトベータを製造することができるが、これは米国特許第4,923,690号に記載された部分結晶化ゼオライトベ

ータと異なり、ゼオライトが非晶質シリカ及びアルミナを実質的に含んでいないことを意味する。高結晶化度を達成するために、伝統的なX線分析技術により測定しながら生成物が少なくとも約70%の結晶性、80%~130%にわたる結晶性、好ましくは少なくとも90%の結晶性となるまで合成を行う。

【0007】本発明の方法に使用した反応混合物は、アルカリ金属カチオン源、ケイ素酸化物源、アルミニウム酸化物源及び水源を含む。適当な酸化物を与える材料を利用して反応混合物を調製することができる。このよう

な組成は、アルミン酸塩、アルミナ、沈殿シリカ、シリカヒドロゾル、シリカ前駆体、シリカゲル、ケイ酸及びケイ酸水酸化物を含む。反応混合物の調製はバッチ式でも連続式でも行うことができる。

【0008】シリカ/アルミナ比が100以上、例えば200~1000の範囲にあるゼオライトベータの製造を望むならば、シリカ源に非晶質沈殿シリカを使用することが好ましい。沈殿シリカは、合成混合物中の固形分濃度が高くても低粘度を示すクラスター化固形分を含み、少なくとも10重量%、好ましくは3.0~90重量%の固形分(シリカ)濃度を有する。沈殿シリカは、ケイ酸ナトリウム溶液の気相から又は溶液の沈殿から形成する、この方法は、カーク・オスマー(Kirk-Othmer)の「エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・テクノロジー(Encyclopedia of Chemical Technology)」第3版、第20巻、第776頁(ジョン・ウィリー&サンズ(John Wiley & Sons)、1982年)に更に完全詳細に記載されている。

【0009】沈殿シリカの粒子サイズは、0.01~100  $\mu\text{m}$ の範囲にあり、約0.02  $\mu\text{m}$ のサイズのもの

が好ましい。沈殿シリカを使用することの利点は、反応混合物がコスト削減に有効な高固形分濃度を有することである。市販の沈殿シリカの代表例には、固体シリカ、ウルトラシル(Ultrasil)(約90重量%のシリカを含有する沈殿シリカ又は噴霧乾燥シリカ)、ハイシル(Hisil)(約87重量%のシリカを含有する沈殿水和シリカ)及びRTMがある。

【0010】シリカ前駆体と称する溶解性シリカ源の溶液から沈殿させた非晶質シリカもまた、シリカ源として使用できる。このシリカ前駆体は、米国特許第4,983,275号に記載されている。沈殿シリカを使用して高シリカ性のゼオライトベータを調製する際に、反応混

\* 合物中に出発種結晶を含むことが好ましい。種結晶は高シリカ性及び高純度のゼオライトベータであることが好ましい。

【0011】反応混合物は、また、少なくとも一つの有機誘導剤と少なくとも一つの有機キレート剤とを含む。有機誘導剤は少なくとも一つのテトラエチルアンモニウム化合物又は、これらの例に限定されるものではないが、例えば、水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAOH)、臭化テトラエチルアンモニウム(TEABr)、塩化テトラエチルアンモニウム及びフッ化テトラエチルアンモニウム(TEAF)等の水酸化物及び/又はハロゲン化物の混合物である。

【0012】キレート剤は第3級アルカノールアミンであり、トリエタノールアミンが好ましい。しかし、トリイソプロパノールアミン及び2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)-2,2',2''-ニトリロトリエタノールを含む他の3級アルカノールアミンも使用できる。トリエタノールアミンは、ハウレイズ・コンデンスト・ケミカル・ディクショナリ(Hawley's Condensed Chemical Dictionary)、1179~1180頁、N.I.サックス(Sax)等、第11版、(ヴァン・ノストラッド・リインホルド・カンパニー(Van Nostrand Reinhold Company)、ニューヨーク、1987年)に記載されている。

【0013】キレート剤により、沈殿シリカ等のような高シリカ含量出発原料を高シリカ性ゼオライトベータの合成に使用することができる。キレート剤は高シリカ含量混合物の流動化を促進し、ゼオライト形成の間、混合物の攪拌等を容易にする。また、キレート剤は反応混合物中に用いる水を減し、すなわち $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ を5~10の範囲とし、純粋で完全結晶物質の形成を容易にする。過剰の水はZSM-12等のゼオライトベータ以外の物質を含む不純物の生成をひき起こすので、望ましくない。適当な流動性を与えるために特別な水酸化テトラエチルアンモニウムを使用することができるが、これは経済的な選択でなく、また十分な結晶性の大結晶の生成がこれに依存するものではない。

【0014】本発明の方法に使用した反応混合物は、モル比で次の表1に示す広い範囲の組成及び好ましい範囲の組成を有する。

【0015】

【表1】

	広い範囲	好ましい範囲
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	= 20~1000	70~1000
$\text{OH}^-/\text{SiO}_2$	= 0.1~0.8	0.2~0.4
$\text{R}/\text{SiO}_2$	= 0.3~1.0	0.3~0.9
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	= 5~40	5~15
$\text{M}/\text{SiO}_2$	= 0.01~0.2	0.01~0.07
$\text{X}/\text{SiO}_2$	= 0.1~1.0	0.2~0.8
$\text{R}_1/\text{R}_1 + \text{R}_2$	= 0.1~1.0	0.2~0.8

[表中、Rは有機含窒素カチオン、 $R_1$ は水酸化テトラエチルアンモニウム、 $R_2$ はハロゲン化テトラエチルアンモニウム、Mはアルキル金属カチオン、及びXは3級アルカノールアミンである。]

【0016】ここで調製したようなゼオライトベータの組成は、酸化物のモル比及び無水物として合成された状態によって、

式： $(3\sim60)R_2O:(0.5\sim12)M_{2/n}O:Al_2O_3:(20\sim1000)SiO_2$

[式中、Mはアルカリ金属カチオンであり、Rは有機誘導剤及びキレート剤から生じた有機カチオンを表わす。]で識別することができる。ここに記載のゼオライトベータは、結晶サイズが $0.2\sim3.0\mu m$ の範囲で少なくとも $0.1\sim0.2\mu m$ 、更に特に $0.2\sim2.0\mu m$ の結晶サイズに合成してある大結晶物質であるとみなされている。このことは、結晶サイズが $0.01\sim0.05\mu m$ の範囲である従来の小結晶ゼオライトベータよりも非常に有利な点である。

【0017】結晶サイズの測定は米国特許第4,828,679号に更に完全詳細に記載してある。結晶サイズは通常の走査電子顕微鏡(SEM)や透過電子顕微鏡(TEM)によって測定することができる。得られた最小結晶サイズが参照寸法となる。本発明によって合成した大結晶ゼオライトベータの全量が合成した全ゼオライトの主要成分、すなわち50重量%以上、好ましくは100重量%までを構成する成分として存在する。

【0018】ここで言うシリカ/アルミナ比は骨格構造の比である。すなわち、従来技術で知られるように、 $Al_2O_3$ 四面体に対する $SiO_4$ の比がゼオライトベータの構造をなしている。この比は、米国特許第4,419,220号により完全に記載された種々の公知の物理的及び化学的方法で測定した比から変化しうる。物質の結晶化は、静置状態及び攪拌状態のいずれによっても行うことができる。攪拌は適当な反応容器中で $0\sim400\text{ rpm}$ の範囲で変化させることができる。適当な容器には、ポリプロピレンやテフロンで被覆した或いはステンレススチール製のオートクレーブを含む。効果的に結晶化を行なうための温度は $70\sim175^\circ C$ 、好ましくは約 $140^\circ C$ である。結晶化に要する全時間は典型的には16時間から90日間にわたる。その後結晶を回収する。

【0019】合成ゼオライトの水素型は、空气中又は不活性雰囲気中で、 $200\sim900^\circ C$ にわたる温度又はこれより高温で焼成し、及びアルカリ金属カチオンを交換することにより行うことができる。高シリカ性ゼオライトの水素型は、 $1\sim50$ にわたるアルファ値を典型的に有する。アルファ値を調べると、これが標準的触媒に比べたその触媒のおよその接触分解活性を示し、相対速度定数(触媒の単位時間あたりのn-ヘキサンの転換速度)を与えるということに注目される。これはアルファが1とされるシリカ-アルミナ接触分解触媒(速度定数

$=0.016(1/\text{秒})$ )の活性を基準とする。アルファ試験に関しては、米国特許第3,354,078号、ザ・ジャーナル・オブ・カタリスト(The Journal of Catalysis)、第4巻527頁(1965年)、第6巻第278頁(1966年)及び第61巻395頁(1980年)に記載されている。ここで使用された経験的な条件には、ザ・ジャーナル・オブ・カタリスト第61巻第395頁に詳細に記載されているように、 $538^\circ C$ の一定温度と変化しうる流速を含む。アルファ値が高くなるのに伴って、触媒がより活性になる。

【0020】最初のカチオンは、焼成及び/又は他のカチオンとのイオン交換により少なくとも部分的に置換することができる。すなわち、最初のカチオンは、水素型や水素イオン前駆体型に、又は最初のカチオンが周期表のIIA,IIIA,IVA,IIIB,IVB,VIB又はVIII族の金属類で置換された型に交換される。このようにして、例えば最初のカチオンがアンモニウムカチオン又はヒドロニウムイオンに交換される。これらの触媒の活性型は、特に、水素、希土類金属類、アルミニウム金属類、周期表のII族及びVII族の金属元素及びマンガンを含んでもよい。最初のカチオンは、イオン交換、含浸又は物理的混合を含む方法により交換することができる。

【0021】本発明の方法により製造するゼオライトベータのシリカ/アルミナ比を増すために、公知の方法であるスチーミングを使用することができる。スチーミングは、空気中の水が $0.01\sim1.0$ 気圧にて、少なくとも $315^\circ C(600^\circ F)$ 、好ましくは少なくとも $340^\circ C(650^\circ F)$ の温度で、約1~48時間、好ましくは3~24時間で都合よく行うことができる。シリカ/アルミナ比を増すためには、触媒を、鉍酸のみで酸処理したり、これに蒸気処理を伴ったりすることができる。かかる方法は米国特許第4,740,292号に更に詳しく記載されている。

【0022】本発明のゼオライトベータを温度やその他の使用条件に対する耐性材料に混ぜ入れるのは望ましいことである。かかるマトリックス材料は、例えば、クレイ、シリカ及び金属酸化物等の無機材料のような合成及び天然産物質を含む。後者は天然産品であっても、シリカと金属酸化物の混合物を含むゼラチン状沈殿物やゲルであってもよい。天然産クレイは、モンモリロナイトやカオリン系列を含むゼオライトと複合させることができる。これらのクレイは、採掘されたままの未処理の状態でも、またその活性を高めるために最初に焼成や酸処理又は化学的変成をしても使用することができる。無水物基準でのゼオライト成分と無機酸化物ゲルマトリックスの相対的割合は、ゼオライト含量が乾燥複合物の5~80重量%、更に通常は10~70重量%の範囲で広く変化することができる。マトリックス自体は、一般に酸性の性質の触媒的特性を有する。

【0023】前述の材料に加えて、ゼオライトベータ触

10

20

30

40

50

媒は、シリカ-アルミナ-トリア、シリカ-アルミナ-ジルコニア、シリカ-アルミナ-マグネシア、及びシリカ-マグネシア-ジルコニア等の三元組成物と同様に、シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア、シリカ-ジルコニア、シリカ-トリア、シリカ-ベリリア、シリカ-チタニア等の多孔質マトリックス材料と複合させることができる。マトリックスは共ゲル状であってもよい。これらの成分の混合物もまた使用することができる。結晶質ケイ酸塩と無機酸化物ゲルマトリックスの相対的割合は、結晶質ケイ酸塩含量が複合物の1~90重量%、通常2~50重量%にわたって広く変化することができる。

【0024】本発明のゼオライトベータは、種々の有機化合物変換反応、特にクラッキング、水素化分解、潤滑剤の脱ろう、ろう分の異性化、オレフィン異性化、酸素化物形成及びオレフィンのオリゴマー化に使用することができる。触媒の脱ろうには、ベースを交換した高シリカ性ゼオライトベータが最も有用である。ゼオライトベータを用いた触媒の脱ワックス処理法は、米国特許第4,419,220号に記載されている。処理は、水素の存在下、約250~500℃にわたる温度、大気圧から25000KPa(3600psig)までにわたる圧力条件で行うことが好ましく、より高压であることが好ましい。供給材料のn-パラフィンが異性化を受けて分枝状製品となる。

【0025】更に好ましくは、本発明のゼオライトベータを、接触分解、好ましくは重質ガスオイルのような重質炭化水素供給原料の流動床接触分解に使用することができる。接触分解用触媒として使用する際には、ガソリン選択性を向上させるためにゼオライトをリン処理すると都合がよい。リン処理は、触媒を適当なリン化合物、例えばリン酸の溶液と接触させ、その後乾燥して焼成し、リンを酸化物の形に変えることによって容易に行える。一つの態様では、リン処理の方法はゼオライトやクレースラリーにリン源を加えることを含む。スラリーはいかなる順序ででも混合することができ、すなわち、ゼオライトスラリーをリン処理クレースラリーと混合してもよく、或いはゼオライトスラリーをリン処理してそれからクレースラリーと混合してもよい。

【0026】少なくとも、最終的にスラリーの固形分が少なくとも25重量%であるように調整する。スラリーのpHは、系のpH要求に合わせるために、必要に応じて調整することができる。重要かつ必要である。系のpHは、通常3以下、より好ましくは2以下に調整する。完全に混合した後、噴霧乾燥し、好ましくは200~650℃(400~1200°F)で1分間ないし48時間焼成して、例えばゼオライト10~20重量%、クレース70~85重量%及びリン(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として)5~10重量%の触媒を生成する。

【0027】本発明のゼオライトベータを使用する接触

分解は、従来行われていたのと同様の条件で行う。650℃(1200°F)までの処理温度を便利に使用するが、通常は595℃(1100°F)を超える温度は使用しない。一般には、480~595℃(900~1700°F)の温度を用いる。触媒対油比は1:1~10:1、より好ましくは3:1~6:1の範囲にあるのが一般的である。

【0028】接触分解において、ゼオライトベータは単独で使用することもできるし、典型的にはフォージャサイト、代表例としてはREY、USY、RE-USY、脱アルミニウム化Y及び富ケイ素化Y等のようなY型ゼオライトを含む他の分子ふるいクラッキング成分への添加触媒として使用することもできる。分子ふるい触媒はZSM-5であってもよい。ゼオライトベータをクラッキング反応に用いるより完全な記載は米国特許第4,740,292号にある。

【0029】本ゼオライトベータの製法と炭化水素のクラッキング反応への使用を以下の実施例で説明する。この実施例中の全ての重量部と割合は、特に断わらない限り重量基準である。また実施例中の生成物の結晶化度は、標準試料の結晶質ゼオライトベータに対する2シータ(θ)=22.5°、27°、29.6°及び43~44°の反射強度の割合で表わす。

【0030】

【実施例】

実施例1

コロイド状シリカ(固形分30%)101.4部を、アルミン酸ナトリウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 43.3%、Na<sub>2</sub>O 32.2%)1部、水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAOH)40%溶液55.8部、臭化テトラエチルアンモニウム(TEABr)50%溶液64.8部及びテトラエチルアンモニウム固体31.5部を含む溶液に添加した。これにトリエタノールアミン(TEA)17.0部を添加した。反応混合物の組成はモル比で次に示すとおりである。

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 119 \\ \text{OH}^- / \text{SiO}_2 &= 0.32 \\ \text{R}_1 + \text{R}_2 / \text{SiO}_2 &= 0.90 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 &= 15.0 \\ \text{Na}^+ / \text{SiO}_2 &= 0.02 \\ \text{TEA} / \text{SiO}_2 &= 0.22 \\ \text{R}_1 / \text{R}_1 + \text{R}_2 &= 0.33 \end{aligned}$$

(R<sub>1</sub>はTEAOH、R<sub>2</sub>はTEABrである。)

【0031】混合物を143℃の静止反応器中、8日間結晶化した。固体の生成物を濾過及び水洗し、120℃で乾燥した。X線分析によれば、生成物は結晶化度115%のゼオライトベータであることを示していた。生成物の走査電子顕微鏡写真は0.5~0.75μmのサイズの結晶であることを示した。生成物の化学組成は重量%で、

	9
C	9.69
N	1.71
Na	0.45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1
SiO <sub>2</sub>	75.6
灰分	77.7
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	117

であった。538℃で3時間焼成した後の収着能は重量%で、

シクロヘキサン(40トル(Torr))	21.2
n-ヘキサン(40トル)	17.9
H <sub>2</sub> O(12トル)	20.6
表面積(m <sup>2</sup> /g)	600

であった。この実施例の生成物のX線回折パターンを測定し、表2に示す。

【0032】

【表2】

2-シータ(θ)	d(オングストローム)	I/I <sub>0</sub>
7.58	11.65	11
11.66	7.58	2
16.64	5.32	5
17.88	4.96	2
18.34	4.83	2
21.58	4.11	16
22.61	3.93	100
25.46	3.50	7
26.85	3.32	16
29.04	3.07	3
29.61	3.01	14
30.68	2.91	4
33.57	2.67	4

層間間隔 d (オングストローム)

11.5 ± 0.3
7.4 ± 0.2
6.6 ± 0.15
4.15 ± 0.1
3.97 ± 0.1
3.00 ± 0.07
2.05 ± 0.05

【0036】生成物の化学組成は、重量%で、

N	1.62
Na	0.29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8
SiO <sub>2</sub>	74.5
灰分	79.7
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.2

であった。

【0037】実施例3

コロイド状シリカ(固形分30%)104.4部を、アルミン酸ナトリウム1部、水酸化テトラエチルアンモニウ

*34.68	2.58	2
43.90	2.07	11
44.63	2.03	2
49.90	1.83	2
52.66	1.74	2
55.22	1.66	3

【0033】実施例2

コロイド状シリカ(固形分30%)84.2部を、アルミン酸ナトリウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>43.3%、Na<sub>2</sub>O32.2%)1部、水73.7%、フッ化テトラエチルアンモニウム(TEAF)6.8部、水酸化テトラエチルアンモニウム40%溶液33.2部及びトリエタノールアミン10.5部に添加した。反応混合物の組成はモル比で次に示すとおりである。

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	99
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0.44
R <sub>1</sub> +R <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	=	0.32
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	=	20.6
Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0.22
R <sub>1</sub> /R <sub>1</sub> +R <sub>2</sub>	=	0.66
TEA/SiO <sub>2</sub>	=	0.17

(R<sub>1</sub>はTEAOH、R<sub>2</sub>はTEAFである。)

【0034】混合物を130℃の静止反応器中、21日間で結晶化した。固体の生成物を濾過及び水洗し、120℃で乾燥した。生成物の走査電子顕微鏡写真は0.3~1.0μmのサイズの結晶であることを示した。生成物のX線分析は、結晶化度110%のゼオライトベータであることを示していた。

【0035】

【表3】

相対強度(I/I<sub>0</sub>)

M-S
W
W
W
VS
W
W

40 μ40%溶液55.8部、臭化テトラエチルアンモニウム50%溶液64.8部、臭化テトラエチルアンモニウム固体31.5部、及びトリエタノールアミン17.0部に添加した。反応混合物の組成はモル比で次に示すとおりである。

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	119
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0.32
R <sub>1</sub> +R <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	=	0.90
R <sub>1</sub> /R <sub>1</sub> +R <sub>2</sub>	=	0.33
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	=	15.0
Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0.02

11

TEA/SiO<sub>2</sub> = 0.22(R<sub>1</sub>はTEAOH、R<sub>2</sub>はTEABrである。)

【0038】混合物を140℃の静止反応器中、8日間で結晶化した。水洗及び乾燥(120℃)後の物質は、X線分析により125%結晶性のゼオライトベータであった。この物質のX線回折の特徴は、表2に示している。走査電子顕微鏡写真では、0.3~0.5 μmのサイズの結晶を示した。生成物の化学組成は、重量%で、

N	1.70
Na	0.53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2
SiO <sub>2</sub>	75.2
灰分	78.1
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	106

であった。

【0039】538℃で16時間焼成した後の収着能は、重量%で、

シクロヘキサン(40トール)	20.6
n-ヘキサン(40トール)	18.1
H <sub>2</sub> O(12トール)	15.5
表面積(m <sup>2</sup> /g)	617

であった。

【0040】この実施例のゼオライトベータ結晶を、後記の実施例12に詳説する比較用クラッキング触媒に使用した。乾燥ゼオライトベータ結晶150gとマラスパー(Maraspere)N-22分散剤(リード・リグニン社(Reed-Lignin, Inc.))0.9gを含有するスラリーを、脱イオン水で固形分が33%となるまで希釈し、めのう石入りの1ガロン磁器製ボールミル中で16時間粉碎した。次いで、スラリーを取り出し、すすぎ水を加えて固形分濃度が20重量%になるまで希釈した。カオリン781.4gを含むカオリンスラリー2043.6gを調製した。

【0041】86.1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(リン酸)109.8gを脱イオン水789.6gに添加して、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液を調製した。H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液を15分でゼオライトスラリーに添加した。リン酸処理ゼオライトスラリーのpHは1.6であった。次いで、リン酸/ゼオライトスラリーをカオリンスラリーに攪拌しながら、11分間で添加した。更に15分間攪拌した後、脱イオン水400.5gを添加するとpHは1.8であった。水を加えて、スラリーの固形分含量を25%に調整した。ホモジナイズした後、スラリーを噴霧乾燥した。得られた触媒を650℃(1200°F)の空气中で3時間焼成した。触媒を0.5psiの45%水蒸気/55%空气中、790℃(1450°F)10時間で蒸気不活性化した。

【0042】実施例4

沈澱シリカのウルトラシル11.5部を、NaOH50%溶液1部、水酸化テトラエチルアンモニウム40%溶液20.3部、トリエタノールアミン17.3部、及び水

12

4.92部を含む溶液中に添加した。この混合物中にゼオライトベータの種結晶(固形分78%、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=110/1)1.18部を添加した。反応混合物の組成は、モル比で次に示すとおりである。

OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	= 0.39
R/SiO <sub>2</sub>	= 0.32
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	= 5.65
Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>	= 0.07
TEA/SiO <sub>2</sub>	= 0.67

10 (RはTEAOHである。)

混合物中に存在するアルミナは全てシリカ源にのつての不純物である。

【0043】混合物を室温で16時間、次に135℃で10日間、300rpmで攪拌しながら結晶化させた。X線分析によると、生成物は、痕跡量の未確認結晶性物質を含む95%結晶性のゼオライトベータであった。走査電子顕微鏡写真は、0.3~0.8 μmのサイズの結晶であることを示した。生成物の化学組成は、重量%で、

N	1.61
Na	1.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20
SiO <sub>2</sub>	75.5
灰分	78.4
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	642

であった。

【0044】538℃で3時間焼成した後の収着能は、重量%で、

シクロヘキサン(40トール)	13.5
n-ヘキサン(40トール)	10.8
H <sub>2</sub> O(12トール)	4.9
表面積(m <sup>2</sup> /g)	333

であった。SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(93/7)65%/クレースラリー35%中に、本実施例のゼオライトベータを15重量%を含む水性スラリーを噴霧乾燥して液体触媒を調整した。得られた触媒をアンモニウム交換して乾燥した。触媒は45%蒸気/55%空气中、790℃(1450°F)で10時間蒸気不活性化した。

【0045】実施例5

本実施例は、いくつかの実施例に使用した、高シリカ、高純度の種結晶の調整について説明する。固形分90%の沈澱シリカのウルトラシル33.8部を、アルミン酸ナトリウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>43.3%、Na<sub>2</sub>O32.2%)1部、水酸化テトラエチルアンモニウム40%溶液5.8部、及び臭化テトラエチルアンモニウム50%溶液127.9部を含む溶液に添加した。反応混合物の組成はモル比で次に示すとおりである。

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 119
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	= 0.32
R <sub>1</sub> +R <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	= 0.90
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	= 10.7

50

13

$\text{Na}^+/\text{SiO}_2 = 0.02$   
 $R_1/R_1+R_2 = 0.33$   
 ( $R_1$ はTEAOH、 $R_2$ はTEABrである。)  
 【0046】混合物を138℃、45 rpmで攪拌して51時間結晶化させた。X線分析によれば、生成物は結晶化度110%のゼオライトベータであることを示していた。生成物の化学組成は重量%で、

N	2.01
Na	0.59
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.98
$\text{SiO}_2$	74.3
灰分	76.9
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	129

であった。538℃で3時間焼成した後の収着能は重量%で、

シクロヘキサン(40トール)	22.1
$\text{H}_2\text{O}$ (12トール)	15.0
表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	681

であった。

## 【0047】実施例6

固形分90%のウルトラシル11.5部を、NaOH50%溶液1部、水酸化テトラエチルアンモニウム40%溶液20.3部、テトラエタノールアミン17.3部、及び水4.92部を含む溶液に添加した。このスラリーに実施例5で得た種結晶1.13部を添加した。反応混合物の組成は、モル比で次に示すとおりである。

$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.39$   
 $R/\text{SiO}_2 = 0.32$   
 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 5.6$   
 $\text{Na}^+/\text{SiO}_2 = 0.07$   
 $\text{TEA}/\text{Si} = 0.67$

混合物を45 rpmで攪拌しながら、室温で16時間、次いで138℃で23時間かけて結晶化させた。水洗及び乾燥(120℃)した生成物は、X線分析によると、結晶化度105%のゼオライトベータであった。生成物の化学組成は重量%で、

N	1.91
Na	0.36
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (ppm)	1580
$\text{SiO}_2$	72.3
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	778

であった。538℃で3時間焼成した後の収着能は重量%で、

シクロヘキサン(40トール)	20.0
$\text{H}_2\text{O}$ (12トール)	7.2
表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	501

であった。本実施例の生成物の一部を538度の空気中で3時間焼成し、アンモニウム交換して水素型に変換した。これは、アルファ値が12であった。

## 【0048】実施例7

14

実施例5の種結晶を0.75部使用すること以外は実施例6と同様にして反応を行った。混合物を45 rpmで攪拌しながら、室温で16時間、次いで138℃で28時間かけて結晶化させた。水洗した生成物は、X線分析によると、結晶化度100%のゼオライトベータであった。生成物の化学組成は重量%で、

N	1.85
Na	0.78
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.27
$\text{SiO}_2$	73.8
灰分	77.1
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	465

であった。538℃で3時間焼成した後の収着能は重量%で、

シクロヘキサン(40トール)	21.7
$\text{H}_2\text{O}$ (12トール)	16.0

であった。本実施例の生成物の一部を空気中で焼成し、アンモニウム交換して水素型に変換した。その場合のゼオライトベータのアルファ値は7であった。

## 20 【0049】実施例8

実施例5の種結晶を0.56部使用すること以外は実施例6と同様の処理を繰り返した。混合物を室温で16時間、次いで138℃で40時間かけて結晶化させた。水洗した生成物は、X線分析によると、結晶化度100%のゼオライトベータであった。生成物の化学組成は重量%で、

N	1.86
Na	0.82
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.23
$\text{SiO}_2$	71.3
灰分	72.5
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	527

であった。538℃で3時間焼成した後の収着能は重量%で、

シクロヘキサン(40トール)	18.9
$\text{H}_2\text{O}$ (12トール)	14.6
表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	527

であった。この実施例の水素型の生成物のアルファ値は2であった。

## 40 【0050】実施例9

本実施例は、セルフシーディング(自己結晶種化)について説明する。実施例6で合成したベータゼオライト0.56部を反応の種結晶に使用する事以外は実施例6と同様の反応試剤を使用した。混合物を45 rpmで攪拌しながら、室温で16時間、次いで138℃で143時間かけて結晶化させた。水洗した生成物は、X線分析によると、結晶化度80%のゼオライトベータであった。生成物の化学組成は重量%で、

N	2.0
Na	1.6



	15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	1390
SiO <sub>2</sub>	77.7
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	950

であった。

#### 【0051】実施例10

これは、高純度、高シリカのアルミナ種結晶を使用することの重要性を示す比較例である。実施例6と同様の反応試剤を使用した。使用した種結晶は、結晶性65%、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=38/1のベータゼオライト1.13部であった。混合物は、室温で16時間、次いで138℃で10日かけて結晶化させた。生成物はベータゼオライトとZSM-12の混合物であると分析された。

#### 【0052】実施例11

この実施例は、TEABrとTEAOHの混合物を合成に使用できることを示す。このことにより製造コストを低下させることができる。NaOH50%溶液1部を、TEAOH40%溶液15.2部とTEABr50%溶液5.8部、そして水4.9部を含む溶液に添加した。TEA17.4部、次いで沈澱シリカ11.6部とベータ種結晶(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=118/1)1.2部を添加した。反応混合物の組成は、モル比で次に示すとおりである。

OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0.31
R <sub>1</sub> +R <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	=	0.32
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	=	5.6
Na <sup>+</sup> /SiO <sub>2</sub>	=	0.07

サワー・ヘビー・ガス・オイルの特性

流動点(°F(°C))	90(32)
コンラドソン法残留炭素分試験(CCR)(重量%)	0.54
KV 40°C	N/A ワックス質
KV 100°C	8.50
アニリン点(°F(°C))	170.5(77)
臭素価	8.7
炭素(重量%)	87.1
水素(重量%)	12.1
硫黄(重量%)	2.4
窒素(重量%)	0.41
塩基性窒素(ppm)	382
ニッケル(ppm)	0.3
バナジウム(ppm)	0.4
鉄(ppm)	0.3
銅(ppm)	20
ナトリウム(ppm)	1.3

【0055】以下の触媒を比較のために使用した。

#### 触媒A

ベース触媒に、商業用の流動床(FCC)装置の酸化的再生過程に連続する所から抜き取った市販のREY型の触媒を使用した。再生したREY触媒を触媒Aとする。

#### 【0056】触媒B

アンモニウム置換型で次の重量%の化学的組成を有する

	16
* TEA/SiO <sub>2</sub>	= 0.67
R <sub>1</sub> /R <sub>1</sub> +R <sub>2</sub>	= 0.75

混合物を攪拌しながら、室温で16時間、次いで132℃で10日間かけて結晶化させた。生成物は、結晶化度100%のベータゼオライトであると分析された。生成物の化学組成は重量%で、

N	1.65
Na	0.97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22
SiO <sub>2</sub>	74.4
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	575

であった。538℃で3時間焼成した後の収着能は重量%で、

シクロヘキサン(40トール)	21.1
H <sub>2</sub> O(12トール)	6.9
表面積(m <sup>2</sup> /g)	645

であった。

#### 【0053】実施例12

本実施例は、実施例1、3及び4のゼオライトベータ生成物から製造した触媒による表4に詳細に示す特性を有するサワー・ヘビー・ガス・オイル(Sour Heavy Gas Oil)の接触分解について、従来のゼオライトベータ触媒及びREY触媒と比較した。以下の触媒を比較に使用した。

#### 【0054】

#### 【表4】

	90(32)
	0.54
N/A ワックス質	
	8.50
	170.5(77)
	8.7
	87.1
	12.1
	2.4
	0.41
	382
	0.3
	0.4
	0.3
	20
	1.3
市販の小結晶ゼオライトベータから更に比較用の触媒を調製した。	
C	9.8
N	3.2
Na	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.7
SiO <sub>2</sub>	70.5

17

灰分

75.4

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

32

SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (93/7) 65%/クレ-35%のスラリー中に25重量%の小結晶ゼオライトベータを含む水性スラリーを噴霧乾燥して液体の触媒を調製した。得られた触媒をアンモニウムで置換して乾燥した。触媒を、0.1MPaで蒸気45%、空気55%にて、790℃(1450°F)で10時間水蒸気で脱活性化した。得られた触媒をREY型ゼオライトの触媒Aに添加濃度3重量%で混合した。これを触媒Bとする。

## 【0057】触媒C

実施例1に記載のように合成した本発明の蒸気処理した大結晶ゼオライトベータ触媒をREY型触媒の触媒Aに添加濃度3重量%で混合した。これを触媒Cとする。

## 触媒D

実施例3に記載のように合成したリン処理大結晶ゼオラ

触媒A、B、C、D及びEの固定流動床性能

触媒	A	B	C	C	C	D	D	E
転化率(容量%)	65	65	65	65	65	65	65	65
コークス(重量%)	4.7	4.6	4.4	4.8	4.4	4.1	4.2	5.1
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> (重量%)	7.6	8.3	8.9	9.7	10.0	8.7	9.1	8.1
C <sub>4</sub> (重量%)	7.9	8.2	10.2	9.4	10.0	8.3	8.6	8.2
C <sub>3</sub> +ガソリン	42.1	40.9	38.4	38.2	37.7	41.0	40.4	41.0
HFO+LFO(重量%)	37.6	37.6	37.8	37.6	37.8	37.9	37.7	37.6
LFO(重量%)	29.1	28.1	28.8	28.7	29.0	28.1	28.2	28.7
HFO(重量%)	8.5	9.5	9.0	8.9	8.8	9.8	9.5	8.9
リサーチ法オクタン価(RON)	91.0	92.0	93.1	92.2	92.6	92.0	92.1	91.7
C <sub>3</sub> +ガソリン(容量%)	50.7	49.4	46.1	45.8	45.0	49.5	48.9	49.2
C <sub>4</sub> =+C <sub>3</sub> =+iC <sub>4</sub> (容量%)	18.0	19.1	23.5	22.5	24.8	20.4	21.3	17.8
RON		-1.0	2.1	1.9	1.6	1.0	1.1	0.7
-C <sub>3</sub> +ガソリン(容量%)		1.3	4.6	4.9	5.7	1.2	1.8	-
C <sub>4</sub> =+C <sub>3</sub> =+iC <sub>4</sub> (容量%)		1.1	5.5	4.5	6.8	2.4	3.3	-
RON/ゼオライトベータ(重量%)	0.3	0.7	0.6	0.5	0.3	0.4	0.4	0.7
-C <sub>3</sub> +ガソリン/RON		1.3	2.2	2.6	3.6	1.2	1.6	-
C <sub>4</sub> =+C <sub>3</sub> =+iC <sub>4</sub> (容量%)/ゼオライトベータ(重量%)	0.4	1.8	1.5	2.3	0.8	1.1	-	-

【0059】表5で報告した性能結果は、触媒A、Bに比べて、触媒CがC<sub>3</sub>及びC<sub>4</sub>オレフィン及びi-C<sub>4</sub>の生成を増加し、オクタン価の向上を示すことを表している。異なる酸性度が触媒活性に影響を及ぼすことが予想されるが、拡散パス長さが転換反応で重要な役割を果たさなければならないので、大結晶ゼオライト中におけるアルミナの空間的な分布が選択性に影響を及ぼすはずである。C<sub>3</sub>+ガソリンに生じたロスは、ガソリンやアルキレートの生成増加分により相殺される。オクタン収量と軽質オレフィンの増大は、精油業者のオレフィン処理能力に有益である。

【0060】リン処理したゼオライトベータである触媒Dはオクタン収量が減少し、すなわち触媒Cよりもオク

18

\* イトベータ触媒をREY型触媒の触媒Aに添加濃度3重量%で混合した。これを触媒Dとする。

## 触媒E

実施例4に記載のように合成した蒸気処理大結晶ゼオライトベータ触媒をREY型触媒の触媒Aに添加濃度1重量%で混合した。これを触媒Eとする。触媒A、B、C、D及びEの表4に示すガス・オイルのクラッキング能力を515℃(960°F)の固定流動床(FFB)装置にて触媒/油比の範囲以上で評価した。これらの触媒(65容量%転化)を内挿法により測定し、その結果を表5に示す。触媒Cは三つの場合に分けて性能を評価し、触媒Dは二つの場合に分けた。データが示すように、両触媒は良好な性能特性を示した。

## 【0058】

## 【表5】

タン価(リサーチ法オクタン価/重量%)向上の活性が低い、選択性(-C<sub>3</sub>+ガソリン/リサーチ法オクタン価)は触媒Cよりも高い。リン処理したゼオライトベータ触媒Dは、触媒Bに匹敵する選択性(-C<sub>3</sub>+ガソリン/リサーチ法オクタン価)を示す。しかし、リン処理の有利な点は、触媒Dが小結晶ゼオライトである触媒Bよりも水熱的に安定な大結晶ゼオライトベータであるということである。

【0061】触媒Cは、C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>オレフィンを処理する能力のために精油設備用に好ましい。しかし、触媒Dが例示するように、この触媒をリン源で処理すると、限られたC<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>オレフィンの処理能力の精油設備に有用となる。性能試験の結果は、触媒Bおよび触媒Eがオク

ン価の向上に同様の活性を示すことを表す。しかし、触媒Bが小結晶ゼオライトベータを3重量%含むところ、触媒Eは大結晶ゼオライトベータを1重量%だけ含むことに注目すべきであろう。かくして、大結晶ゼオライト\*

\*ベータの量がより少なくても、経済的により有利な代替触媒とすることができる。触媒Eによるオレフィン製造は触媒Bよりも減少しており、これは大結晶物質の高いシリカ/アルミナ比に帰するものである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ジョセリン・アン・コワルスキー  
アメリカ合衆国08020ニュージャージー州  
クラークスボロ、ドッグウッド・レイン  
262番

(72)発明者 ジョゼフ・アンソニー・ハーブスト  
アメリカ合衆国ニュージャージー州ターナ  
ーズビル、ブライアント・ロード60番  
(72)発明者 メイ・ケーニッヒ・ルビン  
アメリカ合衆国19004ペンシルベニア州バ  
ーラ・シンディ、ベルモント・アベニュー  
50番